



TITLE:

# Studies on Explosion Reaction of Monovinyl Acetylene Gas( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Ikegami, Tatsuya

---

CITATION:

Ikegami, Tatsuya. Studies on Explosion Reaction of Monovinyl  
Acetylene Gas. 京都大学, 1964, 理学博士

ISSUE DATE:

1964-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211264>

RIGHT:

氏 名	池 上 達 也 いけ がみ たつ や
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 55 号
学位授与の日付	昭 和 39 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	<b>Studies on Explosion Reaction of Monovinyl Acetylene Gas</b> (モノビニルアセチレンガスの爆発反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 大 杉 治 郎 教 授 後 藤 廉 平 教 授 後 藤 良 造

### 論 文 内 容 の 要 旨

モノビニルアセチレン (MVA) は工業原料として重要であるとともに二重結合と三重結合とをあわせもった構造  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$  の化合物できわめて爆発しやすいといわれその化学的挙動は学術的に興味がある。一般に炭化水素の爆発およびその基礎となるそれらの分解・酸化・重合などの反応は炭素数の増加とともに未だ学術的には未開拓の部分が多く、特に二つ以上の不飽和結合をもつものについてはその組織的基礎研究はほとんどなされていないといつてよい。

著者は、MVA ガスの爆発反応について基礎的知見を得る目的で MVA および MVA と空気・酸素・窒素・酸化窒素との爆発限界を測定し、その熱反応についての研究を行なっている。

第1部においては MVA-空気系の爆発限界を測定したがまず種々の化合物の爆発限界と対比するため室温における加熱繊条法による限界を求めている。その結果 760mmHg, 室温 10°C における爆発限界は 2.2~9.2 (MVA) Vol% であり、最低爆発限界圧力は 4.8 (MVA) Vol% において 365mmHg であった。その限界値はプロピレン・プロパン・ブタンのそれに近くアセチレンの 2.5~80 Vol% に比してその範囲はきわめて小さいものであることを見出し、また爆発領域の下側に繊条の加熱を停止した後数秒より数百秒間、繊条の周辺に残光を残す領域あることを見出している。

次に注入法による爆発範囲を注入圧力~600mmHg, 温度~700°C, ガス組成 0~99.7 (MVA) Vol% の実験条件において管径 10~30mm, 長さ 120mm の硬質ガラスあるいは石英の反応管を用いて決定している。ペン書きオシログラフ上に得られた圧力変化-時間曲線は (MVA/酸素) < 1 においては一つのピークであったが (MVA/酸素) > 1 においては一つのピークにつづいてプラトー (Plateau) 部分が存在していることを見出している。爆発限界における等容線はいずれも平滑な曲線であるが等温線および等圧線においては∞状の特異な曲線を示し、MVA の 80~90 Vol% に一つのピークを見出している。また、MVA そのものに自己爆発性のあることを見出している。この系の爆発反応における誘導期間は一般に短く 10 秒を越えるものは見出されていない。爆発限界値をセミヨーノフの関係式に適用してみると 550°C

以下において直線関係が得られ、この爆発反応が主として熱機構説にしたがっていることを明らかにした。

第2部においては第1部の結果には窒素の影響が含まれていることからその影響を見るために MVA—酸素および MVA—窒素の混合物について同じ注入法を用いて爆発限界を求めている。また、遊離基捕捉剤として酸化窒素を MVA に加えてその限界におよぼす影響を調べている。圧力変化—時間曲線は第1部のものに類似したものであったが MVA—酸素系において条件により二つのピークを認めている。上記3系の爆発限界の等容線・等圧線・等温線を得ているが、そのうち等容線は平滑な曲線を示している。MVA—窒素・MVA—酸化窒素の等圧線・等温線から窒素は希釈剤として作用し、酸化窒素は爆発に対して抑制剤として作用することを見出している。MVA—酸素系の等温線と等圧線はMVA—空気系に似た型のなし、そのピークは酸素の3~5 Vol % に存し、MVA—空気系よりも鋭くなっている。上記3系においてもその誘導期間は一般に短く、誘導期間、反応温度・反応圧の間にはセミヨーンフの関係式が成立し、これらの反応は熱機構説に基づくことを明らかにしている。

第3部は MVA の自己爆発の機構を調べる目的で MVA の熱反応について研究している。実験は静的方法によって、注入圧力 130~460mmHg、反応温度 300~400°C の範囲で行ない、ガス状生成物はガスクロマトグラフにより分析している。まず MVA の圧力変化—時間の関係を調べその全圧の変化は圧力減少であり、表面の増加が影響を与えない均一反応であることを見出している。ガス状生成物の分析の結果、水素・メタン・アセチレン・エチレン・エタン・プロピレン・ブタジエンなどが確認され、それらがほぼ、一定比に生成することを明らかにしている。水素の生成量の多いことが特徴になっている。これらの生成物は温度とともに増加するが、圧力については 300mmHg 以下においてはその影響を受けないことを見出している。爆発生成物についても分析しているが  $C_2H_2$  の著しい増加が目立っている。各種の実験の結果 MVA の熱反応には重合と分解との反応が併存し、解析の結果重合反応が支配的でその反応次数は2、活性化エネルギーは 25.5Kcal/mole であって、重合熱を 80Kcal/mole (二量体) と推定することにより、重合体はその中に環状のものを含んでいると推測している。分解反応については各生成物(アセチレンを除いて)の生成反応は MVA に対して 1.5 次である。分解反応は結合エネルギーから中央の炭素—炭素の開裂が優先するというのではなく、炭素—水素の開裂をも考えなければならないことを示唆している。爆発反応について前述において支持された熱機構説と上述において見出された主反応が重合反応であることより、重合反応の反応熱が得られている。また、爆発前後の圧力—時間変化曲線より、爆発反応においてはまず重合反応によって発生した熱が分解反応を誘起して遂に爆発的な反応をもたらすことを示している。

第4部においては MVA—酸素系の爆発反応の機構を知るためにその熱反応を調べている。静的方法により主として温度 250~400°C、圧力 230~400mmHg、酸素 3~17 Vol % の範囲において研究している。一般に MVA の大過剰の領域 (I) においてその全圧は時間とともに急激に減少し、酸素の増加とともに圧力減少は小さくなり、酸素が過剰 (II) になるとともに全圧は初圧より大きくなる。

ガス状生成物をガスクロマトグラフによって調べているが、前述における生成物の他に一酸化炭素・二酸化炭素と唯一の有機酸化物としてホルムアルデヒドを得ている。MVA と酸素の消費ならびに各生成物の生成は時間とともに平滑な減少、増加を示し、生成物に対する圧力の影響は余り認められず、温度の影響が可成りあることを認めている。一酸化炭素・二酸化炭素などは 250°C においてさえ可成り生成し、他

の生成物は 250~300°C において生成が開始されていることを明らかにしている。組成の影響も調べているが、MVA の消費・酸化物の生成は酸素の増加とともに増加し、ホルムアルデヒドは低温においてさえ可成り生成することを明らかにしているが数%の酸素は MVA の消費を抑制し、前述の爆発限界の等圧線・等温線のピークの存在理由を裏付けている。酸化生成物・炭化水素等の生成物は酸素の少ない領域においては MVA の消費に比して小さく、主反応は重合反応によって進行し、水素・炭化水素は主として MVA の分解反応に基づくことを推論している。炭素・水素・酸素のバランスにより生成した重合物中に可成りの含酸素物があることを予想し、また、一般に表面の影響を受ける反応ではないことを確認している。MVA-酸素の爆発生成物も調べたが反応生成物中に上述のもの以外に特に変わったものは認められず MVA だけの場合と同様に炭素・アセチレン・水素の著しい量が目立っている。実験結果から反応次数を求めたが、酸化反応は酸素および MVA について一次反応であることを明らかにしている。また、この反応の活性化エネルギーは比較的小さいことを明らかにしている。MVA、酸素の消費および有機酸化物がホルムアルデヒドのみであることから、酸化反応の機構を MVA の過酸化物・ポリ過酸化物を経て分解するものと推論している。

(参考論文の要旨)

その 1

アミレン (2-メチルブテン-2) の状態図を 150~230°C, 1.0~46.9atm の間において求めている。ついで、臨界温度・臨界圧力はそれぞれ 197.2°C, 33.7atm と決定している。

その 2

アセチレンの状態図を -8~250°C, 10~120atm の間において求めている。臨界定数は 38.5°C, 64.0atm と決定している。

## 論文審査の結果の要旨

モノビニルアセチレン (MVA) は四つの炭素が二重・一重・三重結合で結び合った化合物であって、非常に爆発しやすいとして注目されているが、その爆発性に関してはほとんどまとまった研究がない。

著者は、この取り扱いの困難な化合物の爆発性について基礎的な研究を行ない、実験にともなう危険と困難とをよく克服して再現性のある組織的な研究結果を得ている。

著者の研究は、爆発限界に関しては MVA およびその混合系 (MVA-空気・MVA-酸素・MVA-窒素・MVA-酸化窒素) について測定を行ない、それぞれについて等容・等圧・等温における爆発限界曲線を決定している。このうち MVA-空気・MVA-酸素の系においては等温・等圧曲線は極小と極大をもった $\infty$ 型の特異な曲線になることを見出している。また、空気中の窒素は単純な希釈剤としてはたらくのみであることも明らかにし、遊離基反応の捕捉剤として酸化窒素は爆発反応を抑制することを証明している。さらに爆発の圧力変化-時間の曲線の吟味・誘導期間の測定などに基づいてこの爆発反応は熱爆発機構説によって説明せられることを実証している。

著者の研究の他の部分は MVA の爆発の研究の基礎となる熱反応の速度論的研究である。これは MVA のみの場合と MVA-酸素の混合系の場合について研究されている。前者は MVA の自己爆発の基礎とな

るもので、圧力-時間の変化曲線の吟味、生成物のガスクロマトグラフによる分析によってMVAの熱反応の特性を研究している。この反応は重合反応と分解反応とよりなるが、反応全体としては重合反応が支配的で2次反応であり、分解反応はMVAについて1.5次反応であることを明らかにしている。また、爆発は重合反応により発生した熱が分解反応を誘起して遂に爆発に至るのであることを解明している。後者のMVA-酸素の混合気体の熱反応の研究も爆発反応の基礎的知見を得るために実験されている。酸素は酸化反応を起こすがきわめて微量の酸素はMVAの反応を抑制し、このことが爆発限界曲線における極大の存在理由であることを明確にしている。また、この反応の速度論的研究によって、酸化反応の機構を推論している。

参考論文の二編は、いずれも高圧下の物質の状態図に関するもので、高圧下の物理化学の基礎的研究である。

要するに、著者池上達也は未知の爆発反応について基礎的研究を行ない、この分野に貴重な知見を加え、研究の発展に寄与貢献するところが少なくない。また、主論文・参考論文を通じ、著者が化学反応論特に爆発反応について豊富な知識とすぐれた研究能力とをもっていることを認めることができる。

よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。